

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

8

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 56100353 A

(43) Date of publication of application: 12.08.81

(51) Int. Cl

G01N 27/58  
// G01N 33/20

(21) Application number: 54155066

(71) Applicant: HITACHI CHEM CO LTD

(22) Date of filing: 29.11.79

(72) Inventor: KAWAI KIYOSHI  
KOBAYASHI MASARU

(54) OXYGEN SENSOR FOR MOLTEN STEEL

(57) Abstract:

PURPOSE: To accelerate the heat transfer of an oxygen sensor using a zirconia solid electrolyte for molten steel and improve the responding speed of the sensor by coating the outer surface of the electrolyte with metal or metal oxide to improve the fitness to molten steel.

CONSTITUTION: An oxygen concn. cell is formed with a

zirconia solid electrolyte to manufacture an oxygen sensor for measuring the amount of dissolved oxygen in molten steel. At this time, the outer surface of the electrolyte is coated with Fe, Cu, Ni, Mg, Al or other metal or MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or other metal oxide by vapor deposition, sputtering plasma spraying, ion plating or other method, and  $\leq 50\mu$  thickness is enough for the metal or metal oxide film.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 昭56—100353

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 01 N 27/58  
I G 01 N 33/20

識別記号

庁内整理番号  
7263-2G  
6422-2G

⑭ 公開 昭和56年(1981)8月12日  
発明の数 1  
審査請求 有

(全 4 頁)

⑮ 摂鋼用酸素センサ

⑯ 特 賀 昭54—155066

⑰ 出 賀 昭54(1979)11月29日

⑱ 発明者 川合潔

日立市東町四丁目13番1号日立  
化成工業株式会社茨城研究所内

⑲ 発明者 小林真佐留

日立市東町四丁目13番1号日立  
化成工業株式会社茨城研究所内

⑳ 出 賀 人 日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番

1号

㉑ 代 壇 人 弁理士 若林邦彦

明細書

1 発明の名称

摂鋼用酸素センサ

2 特許請求の範囲

1. ジルコニア固体電解質を用いた摂鋼用酸素センサにおいて、ジルコニア固体電解質の外表面上に金属性又は金属酸化物を塗布してある摂鋼用酸素センサ。

3 発明の詳細を説明

本発明はジルコニア固体電解質を用いて酸素濃度電池を形成し、溶鋼中の溶解酸素量を測定する摂鋼用酸素センサ（以下単にセンサとする）に関するものである。

鉄鋼工程において高炉から取出される或鉄は、電炉で脱炭を吹込むことにより脱炭が行なわれる。この吹碳工程の終点或いは鋼中の溶解酸素量を正確に管理することは、鋼の品質上極めて重要な問題である。この管理方法として従来よりサンプリングした試料の炭素量分析値より酸素量を算出するという簡便的方法が採られてい

る。

しかしながら近年ジルコニア固体電解質の開発が進むにつれて酸素濃度電池に組込んだジルコニア固体電解質で製作したセンサ電子を直接溶鋼中に浸漬させて酸素量を起電力として読み取る方法が行なわれている。このセンサに要求される性能は、①電池から溶鋼中に投入しても破壊しないこと、②応答時間ができる限り短いことである。③外形形状は、第1図の(a)に示すように石英、ガラス管等の保護管3の端にジルコニア固体電解質2を触着したチップ状センサ電子、或いは第1図の(b)に示すようにジルコニア固体電解質で被管9を形成した被管状センサ電子が用いられる。酸素濃度電池の構成は第2図に示す如くであり、さらに起電力は第3図のような波形で得られる。第2図および第3図から明らかのように被管状センサ電子を溶鋼4に浸漬後起電力の異常ピークが現われる。これは被管状センサ電子内部に標準蓄5として設けた金属およびその酸化物から得られる平衡酸素

分圧が温度によって異なるためである。このため起電力が平衡に達する時間、すなわち応答時間が長くなる。したがって応答時間を短くするには標準物の内部までの熱伝導をできるだけ遅くさせふことが必要である。なお第2図に示される標準物として一般には  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2$  反応は  $\text{MgO}_2 = \text{MgO} + \text{O}_2$  の平衡反応分圧が利用される。またこの酸素濃度電池の起電力は  $E = kT / 4P \cdot \ln [P_{\text{O}_2} / P_{\text{O}_2}]$  (但し  $k$  は気体定数,  $T$  は絶対温度,  $P$  はファシダー定数,  $P_{\text{O}_2}$  は液側の酸素分圧,  $P_{\text{O}_2}$  は標準酸素の酸素分圧である) として算出される。然るに上記標準物の平衡酸素分圧は温度によって大きくその値が変化する。例えば  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2$  の場合, 1300°Cにおける酸素分圧が  $10^{-10}$  であるのに対し 1600°Cにおいては  $10^{-12}$  となる。このため上式から算出される起電力は、温度が低いときには見掛け上高くなり、最高値に達した後内部温度が標準物の温度に達するまで起電力が漸次低下していく。したがって統管状センサ電子内部の標準物

-3-

物を散布することにより被鋼に対してぬれ性が良く、かつ被鋼と統管状センサ電子すなわちジルコニア固体電解質の間に断熱層が生じないことを見出した。

本発明はジルコニア固体電解質を用いた溶鋼用酸素センサにおいて、ジルコニア固体電解質の外表面に金属又は金属酸化物を被布してなる溶鋼用酸素センサに関する。

本発明において金属成いは金属酸化物には Fe, Cu, Ni, Mg, Al 等の金属, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の金属酸化物が使用され、被鋼にぬれ易く、しかも被鋼時に燃焼、分解等により酸素等の発生しない物質が望ましい。またこれらの金属または金属酸化物の被膜は溶鋼の移動を阻止しないようなものであることが望ましい。

被膜の散布方法は、真空蒸着、スパッタリング、ラジオ波射、イオンプレーティング等の方法で金属粒子を散布することが望ましい。さらに膜厚は、溶鋼投入時の瞬時のぬれ性に寄与すれば良いことから、50 μm 以下で十分である。

-5-

室の温度が如何に遅く標準物の温度に到達し得るかによってセンサの応答時間が決められる。この事からジルコニア固体電解質の熱伝導を如何に遅くするかが、センサ機能上極めて重要な課題である。

一方、ジルコニア固体電解質は標準物に対してぬれ性が悪く、このため設置時に標準物とジルコニア固体電解質からなる被管状センサ電子との間に断熱層が生じ熱伝導が遅れるから熱平衡に達するのに時間を要するようになる。

本発明はかかる欠点に鑑みてなされたものであり、その内容とするとところは、ジルコニア固体電解質のぬれ性を改良して熱伝導を早め、応答速度の改良された溶鋼用酸素センサを提供することにある。

本発明者らは設置時に溶鋼とジルコニア固体電解質からなる被管状センサ電子との間に断熱層が生じる現象について種々検討した結果、被管状センサ電子の外表面に金屬或いは金屬酸化

-4-

一方金属性いは金屬酸化物は、被鋼定金属に応じて使える必要がある。例えばアルミニウム鋼に対しては Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は避けなければならない。また、前述したように酸素イオン伝導を阻害するような歯密な塗膜は起電力特性を低下させるので十分に考慮すべきである。

以下実施例により本発明を説明する。

十分に耐熱衝撃性を具備したジルコニア固体電解質を用い、6 mm(前×4 mm(引)×3.5 mm)の円筒の一端を半球状に削りて被管状センサ電子を作成し、ついでその外表面に真空蒸着法により Fe を 0.1 mm の厚みに蒸布する。次にこの被管状センサ電子内部に標準被膜質として金属性クロム：酸化クロムを質量比で 8 : 2 に混合した粉体を面倒をとるながら充填する。充填後 200°C で 1 時間焼成した後電解液を構成する。このようにして溶存酸素量が約 260 ppm に調整した 1600°C の溶解中に浸漬して起電力を測定した。結果は第 4 図に示す通りである。また、比較例としてジルコニア固体電解

-6-

直单管の袋管状センサ素子を用いた時の起電力を第3図に示す。第4図から明らかのように、ジルコニア固体電解質の外表面にFeを被布することにより、応答時間が短くなることが示される。

ジルコニア固体電解質の外表面に金属又は金属酸化物を被布すると、被覆とのぬれ性が改善され、異常ピークが小さくなり、起電力波形が遅く平衡に達するようになり、必然的に応答時間を短くすることができる。

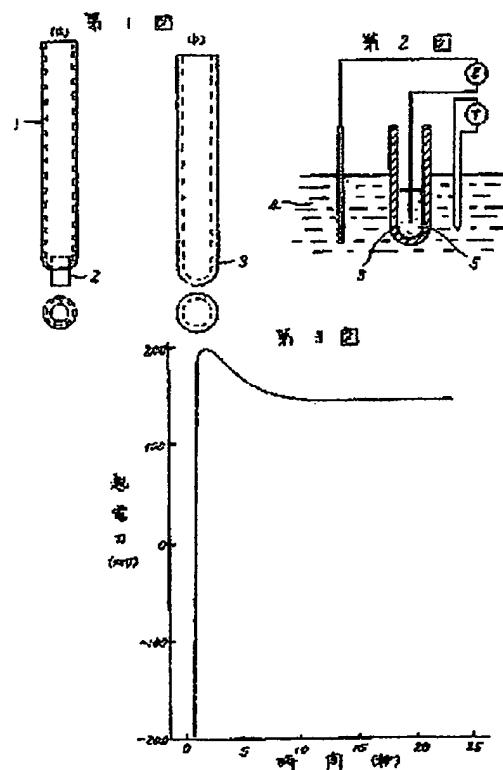
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図の(a)は絶縁管端にジルコニア固体電極を散熱したタップ状センサ素子の正面図および底面図。(b)はジルコニア固体電解質で袋管を形成した袋管状センサ素子の正面図および底面図。第2図は袋管状センサ素子を用いた酸素探査電池の構成図。第3図は使用の起電力と時間の関係を示すグラフ。第4図は本発明における起電力と時間の関係を示すグラフである。

#### 符号の説明

- 7 -

- 8 -



第4図

